

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04249588 A**

(43) Date of publication of application: **04.09.92**

(51) Int. Cl  
**C09D183/04**  
**C04B 41/64**  
**C09K 3/18**

(21) Application number: **03147531**

(22) Date of filing: **19.06.91**

(30) Priority: **25.06.90 US 90 543981**

(71) Applicant: **DOW CORNING CORP**

(72) Inventor: **CUTHBERT ROBERT L**  
**PLUEDDEMANN EDWIN P**

(54) **MASONRY WATER REPELLENT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To chemically fix a water repellent onto a porous substrate which can impart water repellency to the surface of porous substrates, such as concrete, limestone, and natural stone and improve the resistance to water absorption.

CONSTITUTION: This masonry water repellent compsn. comprises a water soluble silane coupling agent and an alkyltrialkoxysilane. The alkyltrialkoxysilane is at least one alkyltrialkoxysilane with 1-6 C alkyl groups bonded to silicon.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平4-249588

(43) 公開日 平成4年(1992)9月4日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	P M S	6939-4 J		
C 0 4 B 41/64		7351-4 G		
C 0 9 K 3/18	1 0 4	8318-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-147531	(71) 出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORA TION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)6月19日	(72) 発明者	ロバート ローウエル カスパート アメリカ合衆国, ミシガン, ベイ シティ ー, シツクスティーンズ ストリート 1122
(31) 優先権主張番号	5 4 3 9 8 1	(74) 代理人	弁理士 青木 朗 (外3名)
(32) 優先日	1990年6月25日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組積造撥水組成物

(57) 【要約】

【目的】 コンクリート、石灰石、自然石のような多孔性基体の表面に、表面の水をはじく能力を与えるだけでなく、水の吸収に対するその抵抗力を改善するために、その多孔性基体に撥水剤を化学的に固定する。

【構成】 水溶性シランカップリング剤とアルキルトリアルコキシシランを含む組成物。但し前記アルキルトリアルコキシシランは、けい素に結合した炭素原子数1～6のアルキル基を持つアルキルトリアルコキシシランの少なくとも一種である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性シランカップリング剤とアルキルトリアルコキシシランを含む組成物。但し前記アルキルトリアルコキシシランは、けい素に結合した炭素原子数1～6のアルキル基を持つアルキルトリアルコキシシランとけい素に結合した炭素原子数1～6のアルキル基を各々が持つアルキルトリアルコキシシランのブレンドとからなる群から選ばれたものである。

【請求項2】 請求項1において、前記アルキルトリアルコキシシランとシランカップリング剤とがモル比にして約0.5：10～約3.0：1.0で水溶液中に存在する前記組成物。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記アルキルトリアルコキシシランがメチルトリメトキシシラン及びイソブチルトリメトキシシランからなる群から選ばれ、前記シランカップリング剤がアミノ官能シランカップリング剤及び第4アンモニウム官能シランカップリング剤からなる群から選ばれたものである前記組成物。

【請求項4】 処理すべき表面に、水溶性シランカップリング剤及びアルキルトリアルコキシシランの水溶液を塗布する、表面を撥水性にするための表面の処理方法。但し前記アルキルトリアルコキシシランはけい素に結合した炭素原子数1～6のアルキル基を持つアルキルトリアルコキシシランとけい素に結合した炭素原子数1～6のアルキル基を各々が持つアルキルトリアルコキシシランのブレンドとからなる群から選ばれたものである。

【請求項5】 請求項4において、前記アルキルトリアルコキシシランがメチルトリメトキシシラン及びイソブチルトリメトキシシランからなる群から選ばれ、前記シランカップリング剤がアミノ官能シランカップリング剤及び第4アンモニウム官能シランカップリング剤から選ばれたものである前記方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルキルトリアルコキシシラン及び水溶性シランカップリング剤を含む水溶液の形をした組積造撥水性組成物に関する。この水溶液は処理すべき表面に塗布されるものであり、また、ある所定のモル比のアルキルトリアルコキシシラン及び水溶性シランカップリング剤を含む。

【0002】耐水性はコンクリート及び組積造の構造物において重要な要素である。なぜかと言えば、コンクリート中で湿気が移動すると、拡張、収縮、割れ、汚染、カビ、凍結や融解に対する抵抗力、化学的侵食、鉄筋の腐食及び掘え付けによる構造部材の損傷のような問題の原因となるからである。これらの問題の故に、コンクリートを耐水性にするために種々の技術が用いられて来た。これらの方法の中にはコンクリート構造物を撥水剤で表面処理するものがある。従来用いられてきた撥水剤は、油、ワックス、石けん、樹脂及び有機けい素化合物

2

であり、これらは、組積造構造物の表面にブラシ、ローラー、エアスプレー、エアレススプレーの技術を用いて塗布されて来た。最も広く用いられて来た種類の撥水剤は有機けい素化合物であり、そのような化合物を有機溶媒に溶かしたものは、れんが、コンクリート、スタッコ又はテラゾの表面に対して有用であることが見出されていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コンクリート、石灰石及び自然石のような多孔性基体の表面に、表面の水をはじく能力を与えるだけでなく、水の吸収に対するその抵抗力を改善するために、その多孔性基体に撥水剤を化学的に固定することである。

【0004】本発明の他の目的は、コンクリート、石灰石及び自然石のような多孔性基体を耐水性にし、同時にそれに表面水をはじく性質を与えるために、該多孔性基体内でシリコーン基質の密度を増大させることである。

【0005】本発明の目的は、また、他の非反応性組積造構造物表面用だけでなく、コンクリートや石灰石のような多孔質基体用の浸透性組積造撥水組成物を提供することである。この場合、この撥水剤は、この基体を水の浸透に対して抵抗力を与えるだけでなく、その表面において水の侵入を妨ぐものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、水溶性シランカップリング剤及びアルキルトリアルコキシシランの水溶液である組成物であって、前記アルキルトリアルコキシシランはけい素に結合した炭素原子数1～6のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシランとけい素に結合した炭素原子数1～6のアルキル基を各々が持つアルキルトリアルコキシシランのブレンドとからなる群から選ばれたものであるものに向けられている。

【0007】本発明の最も好ましい態様においては、安定な溶液を提供するために、前記アルキルトリアルコキシシランとシランカップリング剤が、水溶液中にモル比で約0.5：1～約3.0：1好ましくは1.5：1.0～約2.0：1.0で存在すべきことが見出された。モル比が実質的に上記範囲外のアルキルトリアルコキシシラン及びシランカップリング剤を含む水溶液は完全には満足なものではなく、実際、ゲルを形成することが見出された。

【0008】アルキルトリアルコキシシラン及びシランカップリング剤は、又、水溶液中に、水溶液の重量を基準にして約10～約40重量%の濃度で存在するのが好ましい。特に、アルキルトリアルコキシシラン及びシランカップリング剤は水溶液中に水溶液の重量を基準にして約20重量%の濃度で存在するのが好ましい。

【0009】アルキルトリアルコキシシランの最も好ましいものは、メチルトリメトキシシラン及びイソブチルトリメトキシシラン並びにこれらのブレンドである。シランカップリング剤については、最も好ましい種類はア

3

ミノ官能シランカップリング剤であり、その主な例はN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランである。しかしながら第4アンモニウム官能シランカップリング剤及び他の水溶性シランカップリング剤のような、他の種類のシランカップリング剤も用い

【0010】本発明は更に、組積造の表面を撥水性にするために、処理すべき表面にシランカップリング剤及び先に定義したアルキルトリアルコキシシランの水溶液を塗布することにより前記表面を処理する方法に向けられて

【0011】本発明は、又、多孔性基体の表面に耐久性の水をはじく表面塗膜を形成するために該多孔性基体に水溶液の形の組成物を塗布することにより、多孔性基体上に水をはじく表面塗膜を形成する方法に向けられてい

【0012】アルキルアルコキシシランを含む組積造撥水剤は、コンクリート、モルタル及び石のような多孔性の基体に撥水性を与える。そのような撥水剤がこんな風に機能するのは、それらが固定した樹脂状物質に転換する前に組積造中に浸透するからである。しかしながら、撥水剤が多孔性基体中に浸透するために、多孔性基体上にあまり残らない。その結果この撥水剤は、基体を耐水性にするのに有効であるが、基体に意義ある耐久性をもた

【0013】ここに開示する組成物は、この欠陥を克服しようとするもので、撥水性塗料が浸透して基体自体の深部に水の移行に対する障壁を形成することに加えて、組積造の表面に析出するために、組積造に水をはじく充分な機能が生ぜしめられる。

【0014】本発明の浸透性組積造撥水剤は、耐水性の必要な橋床、道路及び駐車場等の道路産業という特別な応用分野がある。加うるに、そのような組成物は、例えば石灰石、大理石及び花崗岩を含む中性鉱物成分を含み多孔性の自然石のような壁用組積造物質を利用するビルディング産業に特に応用できる。これ迄処理するのが困難であったビルディング用材料は、本発明組成物を用いて効果的に撥水性にすることができる。道路産業用材料は主としてコンクリートであろうが、ビルディング産業用材料は、れんが、自然石、石炭殻ブロック及びスタッ

【0015】一般に、コンクリート、れんが及びスタッコはアルキルアルコキシシランで処理してこの基体を耐水性にしてもよい。そのような基体の潜在的なアルカリ性は、このシランの加水分解と縮合を促進して樹脂状シリコーン基質を恒久的に形成し、コンクリート、れんが又はスタッコの基体の内部に沈積させる。

【0016】石灰石のような自然石は比較的中性で潜在的触媒活性を持たない点で、例外である。その結果、シランはそれ程早くシリコーンに変わらないであろうし、

4

基体の炭酸カルシウム内部表面に貼り付かないであろう。従って撥水性や水吸収に対する耐性は殆ど又は全く無いであろう。石灰石のこの反応性の欠如は、コンクリートを作るとき成分として石灰石骨材が用いられたとき、特に顕著である。そのような場合、水は、コンクリートと目のあらい石灰石骨材との間の境界に沿って容易に浸透する。シランを基礎にした撥水剤は石灰石に付着しないので、骨材付近のコンクリートの部分は耐水性にならないが、コンクリート基体の残りの部分はうまく処理される。水は、コンクリートのかたまりの中の最も抵抗の低い通路を透るから、石灰石粒子の骨材の横側又はその中を通して移動する。本発明の組成物が特に有用なのは、基体の表面で水をはじく能力と共に、このような型の事態に対してである。

【0017】本発明の水をはじく能力を持つ組積造撥水組成物は広い用途を持ち、例えば次のような用途に使用できる：プレキャスト製品、コンクリートブロック、コンクリートレンガ、パイプ、プレストレスを施したコンクリート製品、構造用コンクリート及び道路の表面仕上げのようなコンクリート製品；床・壁タイル、屋根ふきタイル、及び構造用タイル；フーティング、流し込み土台、舗道、踏み段、カーブのような粗い石灰石骨材を含むポルトランドセメントコンクリート；構造用産物；ブロック、レンガ、パイプ、パネル、はりのような成形された、鉄筋入りのプレストレスの施されたコンクリート製品；外装・内装プラスター；スタッコ；並びにテラゾ。

【0018】本発明の撥水組成物の大きな利点は、この組成物が、揮発性有機物含量（VOC）に関する州及び連邦の各種規制に適合する水溶液に配合できることである。これらの規制は、建築用塗料に対して一般に1Lあたり約400gを越える揮発性有機物含量を禁止している。先行技術の溶媒ベースのアルコキシシランは揮発性有機化合物であるアルコールを発散する。

【0019】従って、本発明の組成物に浸透剤を配合しても揮発性有機物含量規制に適合することができる。従って本発明における浸透剤は揮発性有機物含量が、一般に、1Lあたり約400g未満となろう。これとは対照的に、イソブチルトリメトキシシランのようなアルコキシシランを含む先行技術の同量の浸透剤は、揮発性有機物含量が最大1Lあたり約650~700gである。

【0020】従来のシランカップリング剤は、当技術分野において樹脂を充填材や基体と接合するものとして周知である。一般に、複合材料の製造工程の一部として、強化用充填材は未硬化樹脂中に混合される前にシランカップリング剤で処理する。このシランカップリング剤は充填材の上に塗膜を形成し、この塗膜は化学的に又は相互侵入ポリマーネットワークを形成することにより樹脂と相互に作用して、樹脂と充填材との間の強力な凝集結合を形成する。シランカップリング剤の重要な利点は、

当該組成物の加水分解安定性を増すことである。

【0021】従来の各種の水溶性の高いシランカップリング剤が、本発明には使用できる。一般にシランカップリング剤は式  $A_4C_4 \cdot SiY_n$  の形をしている（ここにAは1価の有機基、Yは加水分解性基であり、nは1、2又は3（最も好ましくは3）である。）Aは、アルキル基やアリール基を含む種々の有機基でありうる。Y基は水の存在下に加水分解するものであり、アセトキシ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基及び炭素原子数2～8のアルキルアルコキシ基を含む。

【0022】本発明の範囲内のシランカップリング剤は、特にN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチルアミノメチル)フェニルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルジメチル-[3-トリメトキシシリルプロピル]アンモニウムクロライド、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン及びイソブチルトリメトキシシランを含む。

【0023】特に、最も好ましいシランカップリング剤としては、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び第4アンモニウム官能シラン類がある。最も好ましいシランカップリング剤は商業的に入手可能である。他のシランカップリング剤は商業的に入手可能\*

\*であるか又はそれらの調製法は当技術分野で公知である。

【0024】

【実施例】以下の実施例は本発明の概念を示す。

#### 実施例1

コンテナ中に、メチルトリメトキシシラン2モル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン1モル及び水2.4モルを入れた。コンテナ内容物を混合しアスピレーターでストリップして60℃にした。残留物から10重量%のシラン水溶液を調製した。

#### 【0025】実施例2

コンテナ中に、イソプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン及びN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランをモル比1.5:1.5:2.0で入れた。このコンテナ内容物と水4モルを混合し、アスピレーターでストリップして60℃にした。残留共加水分解生成物オリゴマーから10重量%のシラン水溶液を調製した。

#### 【0026】実施例3

実施例1、2のシラン水溶液について撥水性試験をした。コンクリート、赤レンガ、石膏ボード及び石膏プラスターの試験片を実施例1、2の10重量%シラン水溶液に浸潤させ、一定重量となる迄2～3回風乾した。これら試験片を室温で1時間水中に浸漬し、重量増を測定するために、秤量した。これら試験片を1日風乾し、乾燥状態への回復を測定するため再度秤量した。これらの試験の結果を第1表に示す。対照として水道水を用いた。

【0027】

第 1 表

試 験 片	重 量 増 (%) (1時間後)	保 有 水 (%) (1日後)
<b>A. コンクリート</b>		
対 照	5.6	2.7
実施例1	0.4	0.04
実施例2	0.3	0.03
<b>B. 赤レンガ</b>		
対 照	5.4	2.0
実施例1	0.34	0.00
実施例2	0.28	0.00
<b>C. 石膏ボード</b>		
対 照	61.3	0.00
実施例1	2.6	0.00
実施例2	2.4	0.00
<b>D. 石膏プラスター</b>		
対 照	30.0	0.00
実施例1	6.8	0.00
実施例2	4.9	0.00

【0028】実施例4

50 実施例1、2の方法と同様の方法で、更に種々のシラン

7

水溶液を調製し、石灰石、砂岩、セメントブロック及びコンクリートブロックの試験片を用いて水排除の試験をした。

【0029】試験液は20重量%の有効成分を含んでいた。試験片は20重量%シラン水溶液に30時間浸潤させ、24時間風乾した。石灰石と砂岩の試験片は水に浸漬し、セメント及びコンクリートブロックの試験片は15%食塩溶液に浸漬した。浸漬時間は24時間から24日の間でいろいろ変えた。その結果を第2表に示す。但し浸漬時間の代表としてそれぞれ6、12、18日を取り上げて示している。

8

【0030】THOMPSON'S WATER SEAL(商標)を比較のために第2表に含めた。第2表においては特にことわらないかぎり、溶液はモル比1:1である。

【0031】IPTMS はイソプロピルトリメトキシシランを表わす。MTMSはメチルトリメトキシシランを表わす。AFS はアミノ官能シランカップリング剤N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランを表わす。IBTMはイソブチルトリメトキシシランを表わす。

10 【0032】

第 2 表

水排除百分率

有効成分20%の水溶液の試験液

基 体	浸 漬 時 間		
	6 日	12 日	18 日
A. 砂 岩			
IPTMS /MTMS/AFS	75	65	62
MTMS/AFS 1.5 : 1	74	58	50
IPTMS /MTMS/AFS 1 : 1.5 : 1.5	70	48	40
IBTMS /MTMS/AFS	60	40	30
THOMPSON'S	40	10	0
B. セメントブロック			
IPTMS /MTMS/AFS 1 : 1.5 : 1.5	68	60	55
IBTMS /MTMS/AFS	73	47	45
IBTMS /MTMS/AFS	50	42	39
THOMPSON'S	40	27	25
C. 石 灰 石			
IPTMS /MTMS/AFS	85	78	78
IPTMS /AFS 1.5 : 1	80	70	65
MTMS/AFS 1.5 : 1	78	70	65
IPTMS /MTMS/AFS 1 : 1.5 : 1.5	65	36	24
THOMPSON'S	40	25	20
D. コンクリートブロック			
THOMPSON'S	63	15	0
IPTMS /AFS 1.5 : 1	45	24	20
MTMS/AFS 1.5 : 1	10	5	0
IPTMS /MTMS/AFS	10	10	10
IBTMS /MTMS/AFS 1 : 0.5 : 1	64	53	50

【0033】前述のように、本発明に従って用いられるシランカップリング剤は、高度に水溶性のシランカップリング剤又はその加水分解水溶液であるべきである。それらの例を次に挙げる。

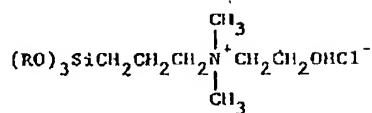
【0034】

【化1】

【0035】次に追加する実施例は、そのようなシランカップリング剤を含む、本発明に従う処理液を調製する方法を示す。

10

【0036】 実施例5  
CH<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と  
【0037】  
【化2】



10 【0038】の3:1モル混合物をメタノール中50%としたものに、水3.2モルを加えた。1日後、この部分的共加水分解生成物は水に完全に溶解性であることが判明した。過剰のメタノールをこの生成物からストリップし、油状の残留物を得た。このものも完全に水溶性であった。この残留物は、その1000部あたりのメトキシグループの加水分解によるメタノールを400部未満発生させた。水から析出したフィルムは、乾燥したとき撥水性であることが見出された。

【0039】上述のことから、本発明の本質的な態様及び概念から実質的に離れることなく、ここに述べた化合物、組成物、構造及び方法において他の多数の変形を作りうることは明らかであろう。従ってここに述べた発明の形式は、単なる適例に止まり特許請求の範囲に定義した本発明の範囲を限定するものではないことは明確に理解されるべきである。

【0040】

【発明の効果】本発明組成物は、これをコンクリート、石灰石、自然等の多孔性基体に塗布することにより、これら基体の表面に、表面の水をはじくだけでなく、水の吸収に対するその抵抗力を改善する。

フロントページの続き

(72)発明者 エドウィン ポール ブルデマン  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドラン  
ド、イー。 パインクロフト レーン  
940